

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-116549

(P2002-116549A)

(43) 公開日 平成14年4月19日 (2002. 4. 19)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号	F I			テ-マ-ト* (参考)
G 0 3 F	7/09	5 0 1	G 0 3 F	7/09	5 0 1	2 H 0 2 5
B 4 1 N	1/08		B 4 1 N	1/08		2 H 0 9 6
	3/03	5 0 1		3/03	5 0 1	2 H 1 1 4
G 0 3 F	7/00	5 0 3	G 0 3 F	7/00	5 0 3	
	7/004	5 0 5		7/004	5 0 5	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 28 頁) 最終頁に続く						

(21) 出願番号 特願2000-309359 (P2000-309359)

(22) 出願日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 富田 忠文

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 堀田 久

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版用原版およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 版を数時間～数日、室内で放置した際の大気中の汚れが吸着し、経時的に汚れ性が低下する、いわゆる放置汚れの問題が発生せず、また、感度も高い平版印刷版用原版およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 アルミニウムを主体とする金属板表面に無機フッ素化合物およびリン化合物を含む被覆層を有する支持体上に、熱によってアルカリに対する溶解性が変化する高分子化合物と光を吸収し熱を発生する物質とを含有する感光層を有し、該金属板を陽極酸化した後、無機フッ素化合物およびリン化合物を含む水溶液で処理し、その上に、該感光層を形成することにより製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】、アルミニウムを主体とする金属板表面に無機フッ素化合物およびリン化合物を含む被覆層を有する支持体上に、熱によってアルカリに対する溶解性が変化する高分子化合物と光を吸収し熱を発生する物質とを含有する感光層を有する平版印刷版用原版。

【請求項2】 前記支持体が、その表面をX線光電子分光法を用いて測定して得られたフッ素（1S）の原子濃度をA（atom%）とし、リン（2P）の原子濃度をB（atom%）とし、アルミニウム（2P）の原子濃度をC（atom%）としたとき、以下の式（1）を満たす関係にあることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版用原版。

$$0.1 < (A+B) / C < 2.1 \quad \text{式(1)}$$

【請求項3】 アルミニウムを主体とする金属板を陽極酸化した後、無機フッ素化合物およびリン化合物を含む水溶液で処理して支持体を作製し、得られた支持体上に、熱によってアルカリに対する溶解性が変化する高分子化合物と光を吸収し熱を発生する物質とを含有する赤外線感光性組成物を塗布、乾燥して感光層を形成する、ことを特徴とする平版印刷版用原版的製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、赤外線波長域に感応性であり、オフセット印刷マスターとして使用する、画像形成材料及びその製造方法に関し、詳しくは、コンピュータ等のデジタル信号から赤外線レーザを用いて直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷版用原版およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザおよび半導体レーザ（以下、適宜、赤外線レーザと称する。）は、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになった。これらの赤外線レーザは、コンピュータ等のデジタルデータにより直接印刷版を製版する際の記録光源として非常に有用である。従って、このような赤外線記録光源に対し、感応性の高い画像記録材料、即ち、赤外線照射により光化学反応等が起こり、現像液に対する溶解性が大きく変化する画像記録材料への要望が近年高まっている。

【0003】このような赤外線領域に発光領域を持つ赤外線レーザを露光光源として使用する平版印刷版材料は、水不溶であり、且つ、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、光を吸収し熱を発生する物質（以下、適宜、光熱変換剤と称する。）等とを必須成分とする。例えば、該赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版の感光層に、赤外線レーザを露光すると、非露光部（画像部）では、感光層中の光熱変換剤等が、バインダー樹脂との相互作用により、バインダー樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働く。一方、露光部（非画像部）では、光熱変換剤が、光を吸収して熱を発生するため、光熱変換剤とバインダー樹脂との相互作用が弱くなる。したがって、現像時には、前記露光部（非画像部）が、アルカリ現像液に溶解し、平版印刷版が形成される。しかし、赤外線レーザ用平版印刷版原版においては、書き込みに使用される赤外線が従来の露光用光源として使用されていた紫外線よりもエネルギーが低いため、UV露光により製版する平版印刷版材料と比べ、露光によるディスクリミネーションが小さく、画像再現性、現像液の活性度に対するラチチュード等に種々の問題を引き起こす懸念がある。

【0004】また、平版印刷版原版に使用されるアルミニウムを主体とする金属支持体においては、アルカリ現像時にアルカリ水溶液により支持体表面が溶解し、画像部では網点や細線等の小面積の記録層が剥離して画像再現性が低下したり、非画像部における白化を引き起こす問題があり、印刷時には、感光層が現像により除去された部分が親水性の撥インク領域となるが、印刷時に表面に適用される湿し水が弱酸性であるため、経時的にアルミニウム支持体表面自体が侵食されて親水処理された表面が損なわれ、汚れが生じやすくなったり、支持体の侵食が進行して網点や細線が支持体表面ごと失われ、耐刷性が低下するなどの問題があった。

【0005】先に述べたように、赤外線レーザ書き込み用の記録層自体にも、ディスクリミネーションに問題があり、さらに支持体に起因する上記問題もあいまって、網点細線などの画像再現性、汚れの発生、経時的な耐刷性の低下が問題となっていた。また、赤外線レーザを露光光源として使用する平版印刷版材料の支持体としてアルミニウムを用いると、光熱変換剤によって光が熱に変換されても、アルミニウムの熱伝導率が高い為に、熱が逃げやすい。一般に、感熱型の画像記録材料で、画像を形成するには、画像記録部分がある温度（記録可能温度）にある時間（記録可能時間）維持される必要があることが知られている。熱が逃げやすい材料を支持体として使用すると、画像記録部分の温度が記録に必要な温度（記録可能温度）に到達しない為、あるいは温度が到達しても、熱伝導によって急激に冷却してしまうので、画像を形成するのに必要な時間（記録可能時間）に到達する前に冷却してしまつて、記録可能時間に到達しない等の原因によって、画像形成ができない、即ち感度が低くなる場合があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の問題を解決する為、版を数時間～数日、室内で放置した際の大気中の汚れが吸着し、経時的に汚れ性が低下する、いわゆる放置汚れの問題が発生せず、また、感度も高い平版印刷版用原版およびその製造方法を提供することにある。

る。

【0007】。

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、アルミニウムを主体とする金属支持体の表面に無機フッ素化合物とリン化合物を有する被覆層を形成することで、版を数時間～数日、室内で放置した際の大気中の汚れが吸着し、経時的に汚れ性が低下する問題が発生しないことを見出し、本発明を成すに至った。即ち、本発明は以下の通りである。

(1) アルミニウムを主体とする金属板表面に無機フッ素化合物およびリン化合物を含む被覆層を有する支持体上に、熱によってアルカリに対する溶解性が変化する高分子化合物と光を吸収し熱を発生する物質とを含有する感光層を有する平版印刷版用原版。

(2) 前記支持体が、その表面をX線光電子分光法を用いて測定して得られたフッ素(1S)の原子濃度をA(atom%)とし、リン(2P)の原子濃度をB(atom%)とし、アルミニウム(2P)の原子濃度をC(atom%)としたとき、以下の式(1)を満たす関係にあることを特徴とする前記(1)の平版印刷版用原版。

【0008】

$$0.1 < (A+B)/C < 2.1 \quad \text{式(1)}$$

【0009】(3) アルミニウムを主体とする金属板を陽極酸化した後、無機フッ素化合物およびリン化合物を含む水溶液で処理して支持体を作製し、得られた支持体上に、熱によってアルカリに対する溶解性が変化する高分子化合物と光を吸収し熱を発生する物質とを含有する赤外線感光性組成物を塗布、乾燥して感光層を形成する、ことを特徴とする平版印刷版用原版的製造方法。

【0010】本発明の作用は明確ではないが、アルミニウムを主体とする金属支持体として、表面に、無機フッ素化合物およびリン化合物を含む被覆層を有するものを用いることで、無機フッ素化合物単独の封孔処理に比べ、親水性の高い封孔処理が可能である為、放置汚れが良化するものと考えられる。また、無機フッ素化合物およびリン化合物を含む該被覆層により封孔することによって、陽極酸化皮膜のポア内部に入り込んだ感光層を現像する必要がなくなることで、及び、ポア中に熱伝導率の低い空気を封じることによって、陽極酸化皮膜の熱伝導性がさらに低下する。このことによって低エネルギー露光でも画像形成が可能になり、即ち感度が向上することとなる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の平版印刷版用版の支持体のアルミニウムは、陽極酸化処理し、水洗の後、陽極酸化皮膜を軽度のエッチングや種々の方法により封孔処理を行った際に無機フッ素化合物およびリン化合物を含む処理液中に混合し、あるいは、リン酸またはリン酸塩処理やホスホン酸等のリン化合物による親水性処理を行なった後などに該

処理液で処理されるのが望ましいが、陽極酸化処理、エッチング処理、封孔処理、親水性処理の上記各処理工程の途中、いずれの個所で処理されても問題はないし、1回以上、複数回処理することも可能である。本発明では、無機フッ素化合物とリン化合物を含有する処理液が、表面においては、陽極酸化皮膜をエッチングしない濃度および組成であることが望ましい。該処理を実施する場合、また、実施した場合には、陽極酸化皮膜をエッチングせずに、陽極酸化皮膜の皮膜構造も変えずに、粗面化された砂目の凹凸の起伏上に、生成物が被覆される。

【0012】生成物の被覆量は、陽極酸化皮膜表面の、生成物の平均粒子径は $2\mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $2\mu\text{m}$ をこえると、親水性が悪くなり、印刷中、インキがこの粒子間に染み込んで汚れになるので好ましくない。生成物の被覆量を重量的に見ると、およそ $0.001\sim 1.0\text{g}/\text{m}^2$ の範囲で設けられるのが好適であり、より好ましくは $0.001\sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ である。生成物の被覆量が $0.001\text{g}/\text{m}^2$ 未満の場合には、表面では、陽極酸化皮膜の封孔効果が不十分となり印刷版としての耐刷性や地汚れや消去跡の汚れの改善にならない。 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ を超えると、耐刷性が悪化するのでは好ましくない。生成物の被覆量(付着量)は、アルミニウム板を処理する前と後でアルミニウム板の重量を計り、その差から求めることができる。これらの陽極酸化皮膜が均一に封孔されているかどうかは、高倍率の電子顕微鏡により観察することができる。また、不活性ガスの吸着量を計量する装置(カンタソープ)で、半定量的に知ることが可能である。

【0013】本発明において、好ましく使用される無機フッ素化合物の具体例としては、フッ化ナトリウム、フッ化カルシウム、フッ化カリウム、フッ化マグネシウム、フッ化バリウム、フッ化クロム、フッ化リチウム、フッ化マンガン、フッ化ニッケル、フッ化鉄、フッ化リン酸、フッ化リン酸アンモニウム、フッ化アルミン酸カリウム、ヘキサフルオロジルコニウムナトリウム、ヘキサフルオロチタン酸ナトリウム、ヘキサフルオロチタン酸カリウム、ヘキサフルオロジルコニウム水素酸、ヘキサフルオロチタン水素酸、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム、ヘキサフルオロ珪酸などが挙げられ、これらの単独あるいは二種以上を混合して用いることができる。これらの中でフッ化ナトリウム、フッ化カリウムが特に好ましい。上記無機フッ素化合物の処理液における濃度は $0.1\sim 40$ 重量%の範囲が適当であり、好ましくは $0.1\sim 10$ 重量%である。 1 重量%以上では、比較的大きな粒子が生成し、目的効果が得られず、 40 重量%を超えると、粒子径が小さくなりすぎたり、アルミニウム板をエッチングし易くなるので好ましくない。

【0014】上記無機フッ素化合物を含有する処理液に、粒子の生成を妨げず、アルミニウム板をエッチングさせない他のリン化合物を含ませる。例えば、リン酸、

およびこれらのアルミニウム塩、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、リチウム塩などが挙げられる。

【0015】具体的には、例えば、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸一アンモニウム、リン酸一カリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸カルシウム、リン酸水素アンモニウムナトリウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸第一鉄、リン酸第二鉄、リン酸二水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸鉛、リン酸二アンモニウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸リチウム、リンタングステン酸、リンタングステン酸アンモニウム、リン酸タングステン酸ナトリウム、リンモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸ナトリウムが挙げられる。また、亜リン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、アミノエチルホスホン酸、フェニルホスホン酸等のホスホン酸類を挙げることができる。好ましくはリン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム等が挙げられる。これらは、1種または2種以上を含有させてもよい。

【0016】上記化合物を処理液に加える場合の濃度としては、50重量%未満が適当であり、50重量%を超えると、溶解しなくなったり、好ましい粒径の粒子の生成を妨げたり、アルミニウム板の裏面あるいは表面の陽極酸化皮膜をエッチングするようになるので好ましくない。望ましくは10重量%前後である。処理方法としては、浸漬方法、噴霧方法、スプレー方法、塗布方法などが適当である。処理温度は60～100℃、処理時間は30～300秒間の範囲が適当であり、pHは1.0～6.5であることが望ましい。このような処理をしている時に、直流あるいは交流の電流を流し、陽極酸化と同様な方法でアルミニウム板を処理することもでき、この場合には処理時間を短縮させることもできる。また、処理濃度を高くしたり、処理時間を長くすると、生成物が、多すぎて、印刷の際に、汚れの原因となり、好ましくない。このように本発明により処理されたアルミニウム支持体は、通常、水洗を行うが、必要により表面をさらに処理することもできる。さらに好適な表面処理として、リン酸、およびアンモニウム塩あるいはアルカリ金属塩の水溶液による処理、さらに、例えば、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルホスホン酸、等の水溶性化合物からなる下塗り層を設ける処理、ハレーション防止用の染料または顔料を下塗りする処理などが挙げられる。また、50℃以上の熱湯および/または熱風処理や水蒸気処理により、上記粒状生成物をより強固にアルミニウム支持体に付着させる方法が望ましい。

【0017】このとき形成された被覆層は所定量の無機フッ素化合物およびリン化合物を含むものであることが好ましいが、本発明においては、被覆層の状態をX線光電子分光法(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis:以下、適宜ESCAと称する)により確認することができる。ここで、ESCAについて説明する。超高真空中で、試料表面に一定のエネルギー($h\nu$)のX線を照射すると、光電効果によって試料構成原子から電子(光電子)が真空中に放出される。このとき、放出された光電子の運動エネルギー(E_K)は、式(2)で表され、 E_K をエネルギーアナライザーで測定することで、光電子の結合エネルギー(E_B)が求められる。

$$\text{【0018】 } E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (2)$$

【0019】(式中、 ϕ は仕事関数を表す。)

照射X線としてはエネルギー幅の小さいMg-K α (1253.6eV)やAl-K α (1486.6eV)が用いられ、このような軟X線の侵入深さは試料表面から数 μ m程度である。しかし、試料の深い所から発生した光電子は、試料表面に達するまでに他の原子との非弾性散乱によりエネルギーを失ってしまう確率が非常に高く、試料の極表面で発生した光電子のみが他の原子に衝突することなく式(2)の関係を保ったまま飛び出して分析される。このような理由から、ESCAは試料最表面の数nm(数10Å)を測定することができる。

【0020】本発明においては、ESCAでアルミニウム支持体表面を測定したとき得られたフッ素(1S)の原子濃度をA(atom%)とし、リン(2P)の原子濃度をB(atom%)とし、同様に測定したアルミニウム(2P)の原子濃度をC(atom%)としたとき、両者が式(0.1<(A+B)/C<2.1)を満たす関係にあることが好ましく、さらに好ましくは式(0.1<(A+B)/C<1.0)の範囲、最も好ましくは式(0.2<(A+B)/C<0.5)の範囲である。A/(A+B)が0.1以下であると被覆層に含まれる無機フッ素化合物とリン化合物の含有量が少なすぎて目的とする親水性の向上効果が不充分となり、また、2.1以上では基板と感光層との密着性が低下し、耐刷性が劣化するという問題があり、いずれも好ましくない。なお、本発明でいう原子濃度とは、支持体の表面をX線光電子分光法を用いて測定して得られた各元素のスペクトルのピーク面積と各元素毎の感度係(atomsensitivity factor s)を乗じることにより算出される。

【0021】本発明に係る支持体に使用されるアルミニウムを主体とする金属板(以下、アルミニウム基板と称する)は公知のものを適宜選択して使用することができる。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板、及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、さらにアルミニウムがラミネート又は蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に

含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は総量で10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で支持体の基板として用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、さらに好ましくは0.2mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmの範囲である。

【0022】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための、例えば、界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸若しくは硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

【0023】このように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。特に本発明の如く、無機フッ素化合物を含む被覆層を形成する場合には、陽極酸化処理を施したものをを用いることが効果の観点から好ましい。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化被膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸又はそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0024】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には、電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化被膜の量は1.0g/m²より少ないと耐膜性が不十分であったり、非画像部に傷が付き易くなって、特に平版印刷版原版の場合、印刷時に傷の部分にインキが付着する、いわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

【0025】本発明に係る支持体においては、陽極酸化処理がなされた後、前述のような無機フッ素化合物およ

びリン化合物を含む水溶液による処理が施され、無機フッ素化合物およびリン化合物含有被覆層が形成される。被覆層を形成したあと、感光層との密着性をアップさせるために特開平5-278362号公報に開示されている酸性水溶液処理と親水性下塗りを行うことや、特開平4-282637号公報又は特開平7-314937号に開示されている有機層を設けることが好ましい。

【0026】このようにして支持体を作成した後、感光層を形成し、平版印刷版用原版を得る。以下に、本発明の平版印刷版用原版の感光層について説明する。本発明の平版印刷版用原版は、前記支持体上に、熱によってアルカリに対する溶解性が変化する高分子化合物と光熱変換剤とを含有する感光層を設けてなる。本発明の平版印刷版用原版の感光層は、以下の2タイプに分類される。タイプI：熱によって分解、軟化する等して、現像液に対して可溶性性質に変化したり、膜強度が著しく劣化し、その後、現像工程で、レーザー照射部が除去される。(サーマルポジ)

タイプII：熱によって重合、硬化する等して、現像液に対して不溶性性質に変化したり、膜強度が著しく強化し、その後、現像工程で、レーザー未照射部が除去される。(サーマルネガ)

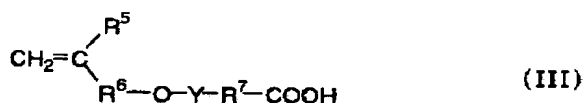
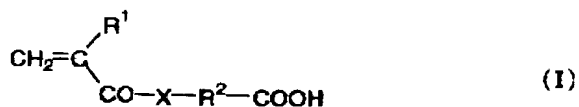
【0027】[サーマルポジ型感光層]タイプIのサーマルポジ型感光層は、少なくとも、熱によってアルカリ可溶性となる高分子化合物と後に詳述する光熱変換剤とを含有する。サーマルポジ型感光層に用いられる、熱によってアルカリ可溶性となる高分子化合物としては、フェノール性水酸基やカルボキシ基等の酸基を有する樹脂が挙げられる。フェノール性水酸基を有する樹脂としてはレゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂などが挙げられるが、そのなかでもノボラック樹脂が好ましい。本発明に好適に使用できるノボラック樹脂としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、o-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, o-及びm-/p-, m-/o-, o-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂のようなクレゾールホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。レゾール型のフェノール樹脂類も好適に用いられ、フェノール/クレゾール(m-, p-, o-及びm-/p-, m-/o-, o-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂が好ましく、特に特開昭61-217034号公報に記載されているフェノール樹脂類が好ましい。

【0028】その他の、熱によってアルカリ可溶性となる高分子化合物としては、例えばカルボキシ基を含む共重合体が挙げられる。例えば、1分子中にカルボキシ基(COOH基)と重合可能な不飽和結合を少なくとも1つ以上有するモノマーとの共重合体が好ましい。カルボ

キシ基を有するモノマーとしてはメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸等が挙げられるが、それ以外にも以下の一般式 (I) ~ (III) に示すようなモノマーも好適に用いられる。

【0029】

【化1】

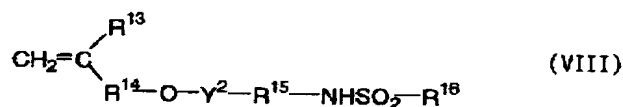
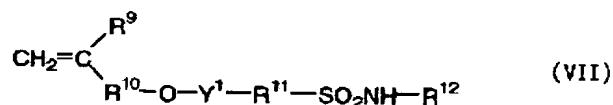
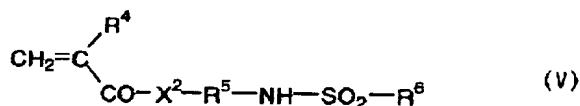
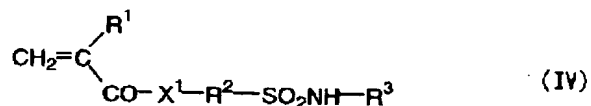


【0030】 R^1 、 R^3 、 R^5 は水素、又はメチル基を、 R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、又はアラルキレン基を表し、Xは—O—又は—NR⁸—を表し、Yは単結合又は—CO—基を表す。 R^8 は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。具体的にはN—(4-カルボキシフェニル)—メタクリルアミド、N—(2-カルボキシフェニル)—アクリルアミド、N—(4-クロロ-2-カルボキシフェニル)—メタクリルアミド、4-カルボキシフェニルエチルメタクリレート、4-カルボキシスチレン、2-カルボキシフェニロキシエチルアクリレート等が挙げられる。

【0031】上記のカルボキシ基を有するモノマー以外の高分子化合物に、熱によってアルカリ可溶性となる性質を付与するモノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも1つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなるモノマーが好ましい。その中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、無置換或いはモノ置換アミノスルホン基又は置換スルホンアミノ基とを有する低分子化合物からなるモノマーが好ましい。このような化合物としては、例えば、下記一般式 (IV) ~ (VIII) で示される化合物が挙げられる。

【0032】

【化2】



【0033】式中、 X^1 、 X^2 はそれぞれ—O—又は—N R^{17} —を表す。 R^1 、 R^4 はそれぞれ水素原子又は—CH₃を表す。 R^2 、 R^5 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{15} はそれぞれ置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、又はアラルキレン基を表す。 R^3 、 R^{17} 、 R^{12} は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。また、 R^6 、 R^{16} は、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。 R^7 、 R^9 、 R^{13} は、水素原子又は—CH₃を表す。 R^{10} 、 R^{14} はそれぞれ単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、又はアラルキレン基を表す。 Y^1 、 Y^2 はそれぞれ単結合又は—CO—を表す。具体的には、m-アミノスルホンルフェニルメタクリレート、N—(p-アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド、N—(p-トルエンスルホンル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0034】また上記 (IV) ~ (VIII) 以外の他のモノマーとしては、1分子中に、—CO—NH—SO₂—で表される活性イミノ基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなるモノマーも好ましい。このような化合物としては、具体的には、N—

(*m*-アミノスルホニル)メタクリルアミド、*N*-(*p*-アミノスルホニル)メタクリルアミド、*N*-(*p*-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。また、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシスチレンからなるモノマーも他のモノマーとして好ましく用いられる。このような化合物としては具体的には*N*-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*o*-, *m*-, *p*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*o*-, *m*-, *p*-ヒドロキシスチレン等が挙げられる。

【0035】上記モノマーの共重合成分としては、例えば、下記(1)~(11)に挙げるモノマーを用いることができ、下記モノマーを2成分以上含んでもよい。

(1) 例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート、等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、*N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、等のアルキルアクリレート。

(3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、*N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、等のアルキルメタクリレート。

(4) アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、*N*-ヘキシルメタクリルアミド、*N*-シクロヘキシルアクリルアミド、*N*-ヒドロキシエチルアクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-ニトロフェニルアクリルアミド、*N*-エチル-*N*-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド。

【0036】(5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、等のビニルエーテル類。

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン、等のスチレン類。

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロ

ピルビニルケトン、フェニルビニルケトン、等のビニルケトン類。

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(10) *N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、等。

(11) マレイミド、*N*-アクリロイルアクリルアミド、*N*-アセチルメタクリルアミド、*N*-プロピオニルメタクリルアミド、*N*-(*p*-クロロベンゾイル)メタクリルアミド、等の不飽和イミド。

【0037】これらの熱によってアルカリ可溶性となる高分子化合物の重量平均分子量は500~200,000、数平均分子量は200~60,000であることが好ましい。熱によってアルカリ可溶性となる高分子化合物は単独で又は2種類以上を組み合わせ使用してもよく、サーマルポジ型感光層全固形分中、5~99重量%、好ましくは10~95重量%、特に好ましくは20~90重量%の添加量で用いられる。添加量が5重量%未満であると感光層の耐久性が悪化し、また、99重量%を越えると感度、耐久性の両面で好ましくない。サーマルポジ型感光層には、上記、熱によってアルカリ可溶性となる高分子化合物の他に、バインダーが好適に添加される。バインダーとしては、ウレタン樹脂が挙げられ、中でも、カルボキシ基或いはスルホンアミド基を有するウレタン樹脂が好ましい。即ち、本発明に好適に使用されるポリウレタン樹脂は、ジイソシアナート化合物と、*N*上に少なくとも1つのH原子が結合したスルホンアミド基を含有するジオール化合物との反応生成物を基本骨格とするポリウレタン樹脂である。

【0038】本発明で好適に使用されるジイソシアナート化合物としては、2,4-トリレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナートの二量体、2,6-トリレンジイソシアナート、*p*-キシリレンジイソシアナート、*m*-キシリレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、1,5-ナフチレンジイソシアナート、3,3'-ジメチルピフェニル-4,4'-ジイソシアナート等の芳香族ジイソシアナート化合物；ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、リジンジイソシアナート、ダイマー酸ジイソシアナート等の如き脂肪酸ジイソシアナート化合物；イソホロンジイソシアナート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアナート)、メチルシクロヘキサ-2,4(又は2,6)ジイソシアナート、1,3-(イソシアナートメチル)シクロヘキサン等の脂環族ジイソシアナート化合物；1,3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアナート2モルとの付加体等のジオールとジイソシアナートとの反応物であるジイソシアナート化合物等が挙げられる。

13

【0039】また、N上に少なくとも1つのH原子が結合したスルホンアミド基を含有するジオール化合物としては、p-(1, 1-ジヒドロキシメチルエチルカルボニルアミノ)ベンゼンスルホンアミド、p-(1, 1-ジヒドロキシメチルエチルカルボニルアミノ)ベンゼンスルホンアミドのN-エチル体、N-(m-メチルスルホンアミノフェニル)-2, 2-ジヒドロキシメチルプロパンアミド、N-(p-メチルスルホンアミノフェニル)-2, 2-ジヒドロキシメチルプロパンアミド、N-(m-エチルスルホンアミノフェニル)-2, 2-ジヒドロキシメチルプロパンアミド、N-(p-エチルスルホンアミノフェニル)-2, 2-ジヒドロキシメチルプロパンアミド、N-(2, 2-(ジヒドロキシエチルアミノカルボニル)エチル)メタンスルホンアミド、N-(2, 2-(ジヒドロキシエチルアミノカルボニル)エチル)ベンゼンスルホンアミド、N-(2, 2-(ジヒドロキシエチルアミノカルボニル)エチル)-p-トルエンスルホンアミド等が挙げられる。

【0040】これらのスルホンアミド基を含有するジオール化合物は、単独で又は2種以上組み合わせ使用することができる。また更に、スルホンアミド基を有せず、イソシアナートと反応しない他の置換基を有していてもよいジオール化合物をスルホンアミド基を有するジオール化合物と併用することもできる。このようなジオール化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、2-ブチル-1, 4-ジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ビス-β-ヒドロキシエトキシシクロヘキサン、シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、p-キシリレングリコール、ジヒドロキシエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-2, 4-トリレンジカルバメート、2, 4-トリレン-ビス(2-ヒドロキシエチルカルバミド)、ビス(2-ヒドロキシエチル)-m-キシリレンジカルバメート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタレート、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン

14

酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸等が挙げられる。

【0041】本発明に使用可能なポリウレタン樹脂は上記ジイソシアナート化合物及びジオール化合物を非プロトン性溶媒中、それぞれの反応性に応じた活性の公知な触媒を添加し、加熱することにより合成される。使用するジイソシアナート及びジオール化合物のモル比は好ましくは0.8:1~1.2:1、より好ましくは0.85:1.1~1.1:1であり、ポリマー末端にイソシアネート基が残存した場合、この末端をアルコール類又はアミン類等で処理することにより、最終的にイソシアネート基が残存しないポリウレタン樹脂が合成される。本発明に使用可能なウレタン樹脂の重量平均分子量は2,000以上が好ましく、より好ましくは5,000~30万である。また、数平均分子量は1,000以上が好ましく、より好ましくは2,000~25万の範囲である。また多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は1以上が好ましく、より好ましくは1.1~1.0の範囲である。また、本発明に使用可能なバインダー中には、未反応の単量体が含まれていてもよい。この場合、単量体のバインダー中に占める割合は15重量%以下が望ましい。以上挙げたバインダーは単独でも用いることができるが、1種以上混合することも好ましい。中でもノボラック樹脂と他に挙げたバインダーを混合して用いることが好ましい。

【0042】本発明のサーマルポジ型感光層には更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えばオニウム塩、o-キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態では、熱によってアルカリ可溶性となる高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点では、好ましい。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げる事ができる。

【0043】本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049

号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレニウム塩、C. S. Wen et al, Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等があげられる。

【0044】本発明において、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のものがあげられる。好適なキノンジアジド類としては α -キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられる α -キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の α -キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、 α -キノンジアジドは熱分解によりバインダーの溶解抑制能を失うことと、 α -キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられる α -キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライターセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.)第339～352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させた α -キノンジアジドのスルホン酸エステルまたはスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロールアセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号および同第3,188,210号に記載されているベンゾキノン(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0045】さらにナフトキノン(1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアル

デヒド樹脂あるいはクレゾールホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン(1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロールアセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な α -キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号などの各明細書中に記載されているものをあげることができる。 α -キノンジアジド化合物の添加量は、好ましくはサーマルポジ型感光層全固形分に対し、1～50重量%、更に好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～30重量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用するが、数種の混合物として使用してもよい。

【0046】オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ α -トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。 α -キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量は、サーマルポジ型感光層全固形分に対し、好ましくは1～50重量%、更に好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～30重量%である。

【0047】更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては、米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ Δ 4-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸等が使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾ

フェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン等が挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報等に記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類等があり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸等が挙げられる。

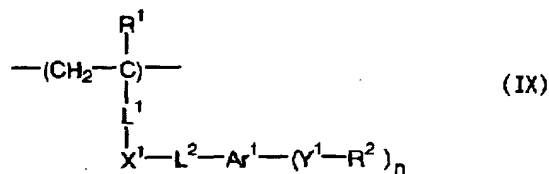
【0048】上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の画像形成材料中に占める割合は、0.05~20重量%が好ましく、より好ましくは0.1~15重量%、最も好ましくは0.1~10重量%である。また、本発明における画像形成材料中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0049】非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤は、サーマルポジ型画像形成層全固形分に対し、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0050】[サーマルネガ型感光層]タイプIIのサーマルネガ型感光層は、少なくとも、下記一般式(IX)で表される構成単位を有するポリマー、熱架橋剤、酸発生剤及び後に詳述する光熱変換剤を含有する。

【0051】

【化3】



【0052】一般式(IX)中、R¹は、水素原子又はメチル基を示す。X¹は、それ自体アルカリ可溶性を示すか、又は、アルカリ可溶性基を有する連結基を示す。ここで、アルカリ可溶性基とは、スルホン酸アミド、スルホン酸イミド又はカルボン酸イミドのような部分を含む基を指し、具体的には、-SO₂NH-、-NH-SO₂-、-SO₂NHCO-、-CONH-SO₂-、-CONHCO-等が挙げることができる。Ar¹は、置換基を有していてもよい炭素数20個以下の芳香族炭化水素基を示す。具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等を挙げることができる。これらの芳香族炭化水素基のうち、入手性・経済性の観点から、ベンゼン環又はナフタレン環であることが好ましい。

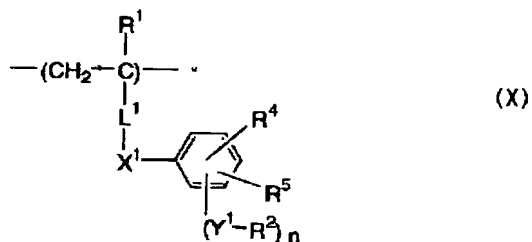
【0053】また、これらの芳香族炭化水素基が有することができる好ましい置換基としては、炭素数20以下の炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルバモイル基等を挙げることができる。Y¹は、N-R²、酸素原子又は硫黄原子を示し、R²は、置換基を有していてもよい炭素数20個以下の炭化水素基を示す。ここで、R³は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数20個以下の炭化水素基を示す。R²及びR³において用いることのできる好ましい置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルバモイル基、炭素数20以下のアルコキシル基、炭素数20以下のペルフルオロアルキル基及び炭素数20以下のヒドロキシルアルキル基等を挙げることができる。また、nは1~4の整数を示す。L¹は、単結合、エステル結合、カルボン酸アミド結合、スルホン酸アミド結合、エーテル結合、チオエーテル結合又はこれらの結合を含有していてもよい炭素数20以下の炭化水素基を示す。L²は、単結合又は炭素数20以下の炭化水素基を示すが、入手性・経済性の観点から、単結合であることが好ましい。

【0054】なお、R²とAr¹及びR³とAr¹、さらにR²とR³は、それぞれシクロヘキサン環等の環構造を形成していてもよい。本発明において好適に用いられる、一般式(IX)で表される構成単位を有するポリマーは、下記一般式(X)で表される構成単位を有するポリマーである。なお、一般式(X)中、一般式(IX)の符号と同じものについては同じ符号を付して説明を省略する。

【0055】

【化4】

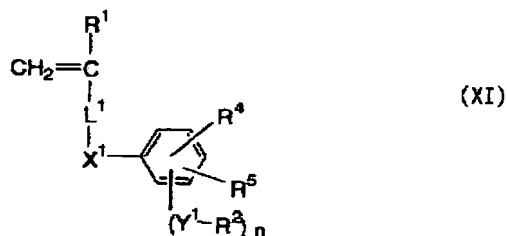
19



【0056】式中、 R^4 及び R^5 は、同じでも異なってもよく、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数20個以下の炭化水素基を示す。 R^4 及び R^5 において用いることのできる好ましい置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルバモイル基、炭素数20以下のアルコキシル基、炭素数20以下のペルフルオロアルキル基及び炭素数20以下のヒドロキシルアルキル基等を挙げることができる。なお、 R^4 と R^5 は、縮環したベンゼン環やシクロヘキサン環等の環構造を形成していてもよい。一般式 (X) で表される構成単位を有するポリマーは、対応する一般式 (XI) で表されるモノマーを用い、従来公知の方法によりラジカル重合することにより得られる。なお、一般式 (XI) 中、一般式 (X) の符号と同じものについては同じ符号を付して説明を省略する。

【0057】

【化5】



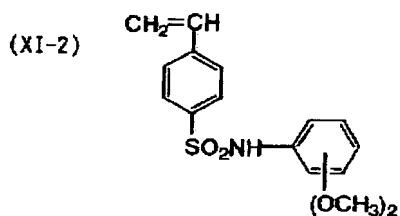
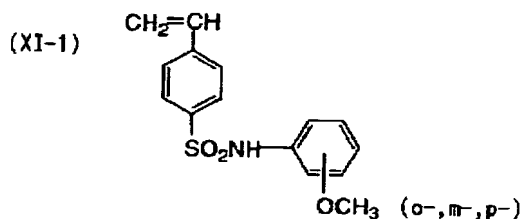
【0058】本発明において、好適に用いられる一般式 (XI) で表されるモノマーの例を式 (XI-1) ~ (XI-13) として以下に挙げる。なお、下記式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 Z^1 は酸素原子又はNHを

20

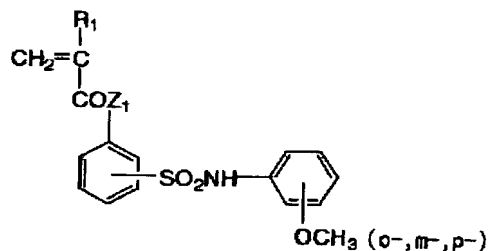
示す。

【0059】

【化6】

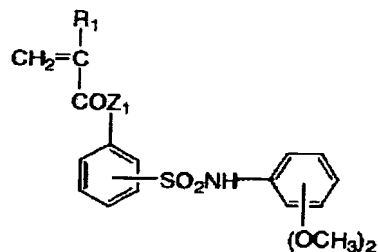


20 (XI-3)



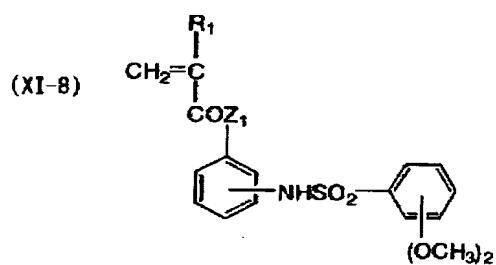
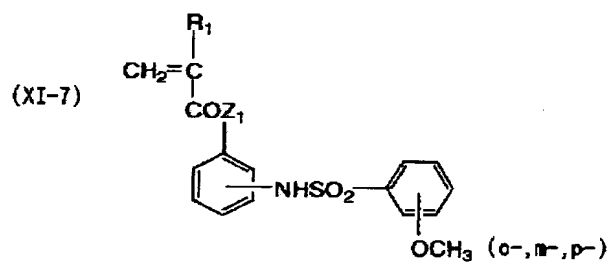
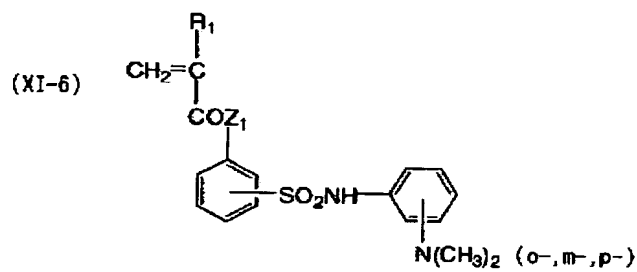
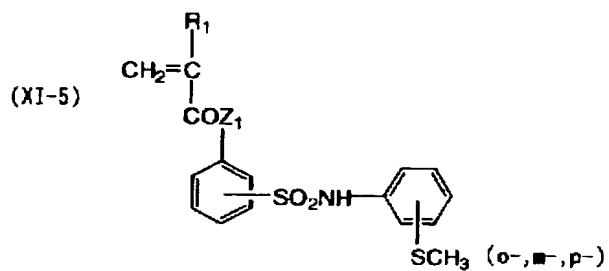
30

(XI-4)



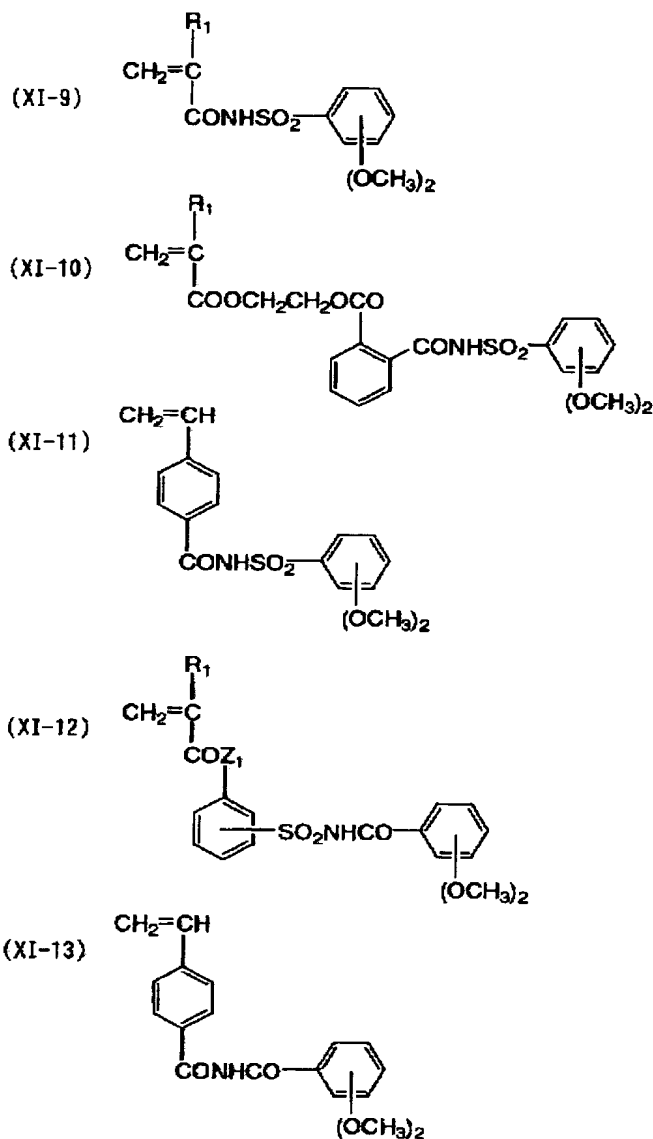
【0060】

【化7】



【0061】

【化8】



【0062】本発明において一般式 (IX) で表される構成単位を有する好適なポリマーとしては、前記一般式

(XI) で表されるモノマーの一種のみを用いた単独重合体や2種以上を用いた共重合体の双方を使用することができる。本発明で用いる前記ポリマーは、一般式 (XI) で表されるモノマーと、一般式 (XI) で表されるモノマー以外の他の従来公知の重合性モノマーとの共重合体を使用することが塗布溶液に対する溶解性や塗膜の柔軟性の観点から、好ましい。このような一般式 (XI) で表されるモノマーと組み合わせて用いられる公知のモノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル酸エステル類、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-

ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0063】本発明の一般式 (IX) で表される構成単位を有するポリマーは、その部分構造としてアルカリ可溶性を有する連結基 (例えば、酸性基等) である X¹ を有しているため、アルカリ水に対する溶解性に優れているが、さらに補助的に他の酸性基を有するモノマーを用いた共重合体としても良い。用いられるモノマーとしては例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、N-(2-カルボキシエチル) アクリルアミド、N-(2-カルボキシエチル) メタクリルアミド、N-(カルボキシフェニル) アクリルアミド、N-(カルボキシフェニル) メタクリルアミド、カルボキシスチレン、マレイミド、N-(フェニルスルホニル) アクリルアミド、N-(フェニルスルホニル) メタクリルアミド、N-(トリルスルホニル) アクリルアミド、N-(トリルスルホニル) メタクリルアミド、N-(クロロ

フェニルスルホニル) アクリルアミド、N- (クロロフェニルスルホニル) メタクリルアミド、N- (スルファモイルフェニル) アクリルアミド、N- (スルファモイルフェニル) メタクリルアミド、N- (メチルスルファモイルフェニル) アクリルアミド、N- (メチルスルファモイルフェニル) メタクリルアミド、N- (フェニルスルファモイルフェニル) アクリルアミド、N- (フェニルスルファモイルフェニル) メタクリルアミド、N- (トリルスルファモイルフェニル) アクリルアミド、N- (トリルスルファモイルフェニル) メタクリルアミド、N- [(クロロフェニルスルファモイル) フェニル] アクリルアミド、N- [(クロロフェニルスルファモイル) フェニル] メタクリルアミド、N- (ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、N- (ヒドロキシフェニル) メタクリルアミド、N- (ヒドロキシナフチル) アクリルアミド、N- (ヒドロキシナフチル) メタクリルアミド等が挙げられる。

【0064】また、酸性基ではないが、p-スチレンスルホン酸のナトリウム塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のアルカリ金属塩、テトラアルキルアンモニウム塩、3-スルホプロピルアクリレート 20 のカリウム塩等の強酸の塩を含有するモノマーは、水に対する溶解性を向上でき、結果として画像形成材料の水溶性現像液に対する現像性を向上できるので、共重合体の構成成分として好ましい。これらを用いた共重合体中に含まれる一般式 (IX) で表される構成単位の割合は、20~95重量%であることが好ましく、さらに好ましくは30~90重量%である。また、サーマルネガ型感光層に含有される一般式 (IX) で表される構成単位を有するポリマーの重量平均分子量は、好ましくは5000以上であり、さらに好ましくは1万~30万の範囲であり、数平均分子量は好ましくは1000以上であり、さらに好ましくは2000~25万の範囲である。多分散度 (重量平均分子量/数平均分子量) は1以上が好ましく、さらに好ましくは1.1~1.10の範囲である。これらのポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

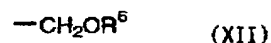
【0065】一般式 (IX) で表される構成単位を有するポリマーを合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は 50

2種以上混合して用いられる。合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化化合物開始剤等公知の化合物が使用できる。一般式 (IX) で表される構成単位を有するポリマーは単独で用いても混合して用いてもよく、サーマルネガ型感光層全固形分に対し20~95重量%、好ましくは40~90重量%の割合で画像形成材料中に添加される。添加量が20重量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度が不足する。また添加量が95重量%を越える場合は、画像形成されない。

【0066】サーマルネガ型感光層に用いられる熱架橋剤としては、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基又はビニルエーテル基を有する化合物を挙げることができる。好ましくはこれらの架橋性官能基が芳香環に直接結合した化合物である。具体的には、メチロールメラミン、レゾール樹脂、エポキシ化されたノボラック樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。さらに、「架橋剤ハンドブック」(山下晋三、金子東助著、大成社(株))に記載されている化合物も好ましい。特に、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は画像形成した際の画像部の強度が良好であり好ましい。このようなフェノール誘導体として、具体的には、レゾール樹脂を挙げることができる。しかしながら、これらの熱架橋剤は当然ながら熱に対して不安定であり、画像形成材料を作成した後の保存時の安定性があまりよくない。これに対し、分子内に4~8個のベンゼン核、少なくとも1個のフェノール性水酸基及び少なくとも2個の式 (XII) で表される基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性も良好であり、最も好適に用いられる。

【0067】

【化9】



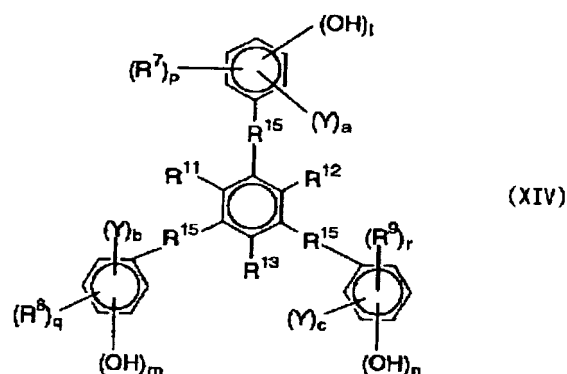
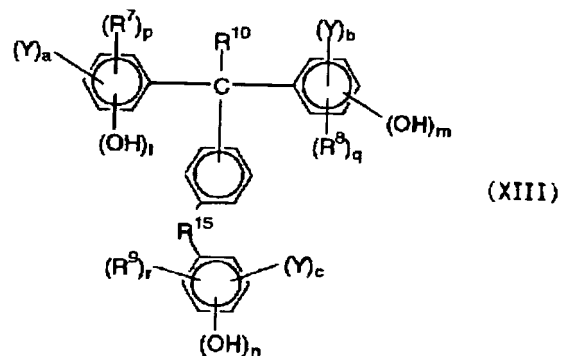
【0068】前記 (XII) のR⁶は、水素原子、アルキル基又はアシル基を示し、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基又はt-ブチル基のような炭素数1~4のアルキル基が、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シンナモイル基、パレリル基が好ましい。また、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等の炭素数1~4の置換アルキル基を用いることができる。サーマルネガ型感光層に使用可能なフェノール誘導体は、公知のフェノール化合物、例えば、特開平1-289946号公報、同3-179353号公報、同3-200252号公報、同3-128959号公報、同3-200254号公報、同5-158233号公報、同5-224409号公報に記載されているフェノール化合物と、ホルムア

ルデヒドとを強アルカリ性媒体中で約0～80℃、好ましくは10～60℃の温度で1～30時間反応させることによりR⁶=Hのものが得られる。

【0069】その後、さらに酸性条件下、炭素数1～4のアルコール、置換アルコール、酸ハライド、又は酸無水物と、0～80℃で、1～30時間反応させることにより、R⁶=アルキル、アシルのものが得られる。アルコール、置換アルコールと反応させる際の温度は、20～80℃が好ましく、酸ハライド又は酸無水物と反応させる際の温度は、0～30℃が好ましい。本発明に使用可能なフェノール誘導体の具体例としては、下記一般式 (XIII) ～ (XX) で表わされる化合物が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。これらのフェノール誘導体は、単独で用いてもよく、二種以上混合して用いてもよいが、その際の使用量は、サーマルネガ型感光層中、0.2～60重量%、好ましくは0.5～20重量%である。また、ベンゼン核が1～3個で、フェノール性ヒドロキシル基と式 (XII) で表わされる基を有する化合物は、着肉性、現像許容性の低下を招くため、サーマルネガ型感光層はこれらの化合物を実質的に含まないことが望ましい。より具体的には、サーマルネガ型感光層中5重量%以下であることが望ましく、更に好ましくは3重量%以下であり、最も好ましくは0重量%である。

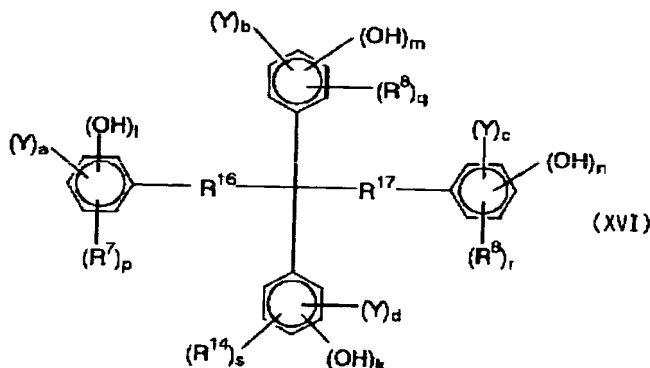
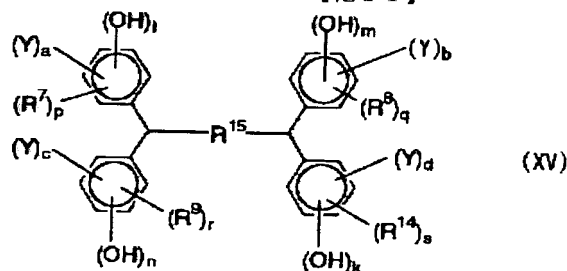
【0070】

【化10】



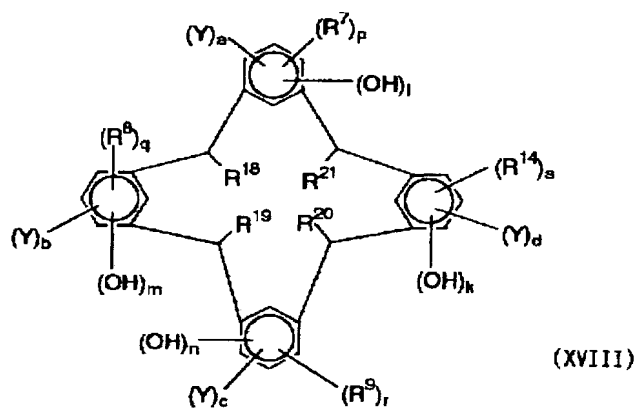
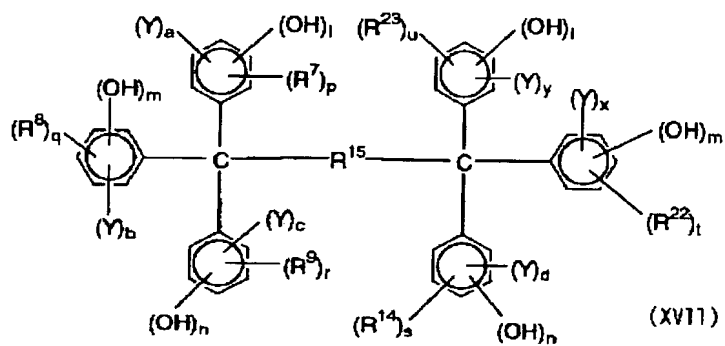
【0071】

【化11】



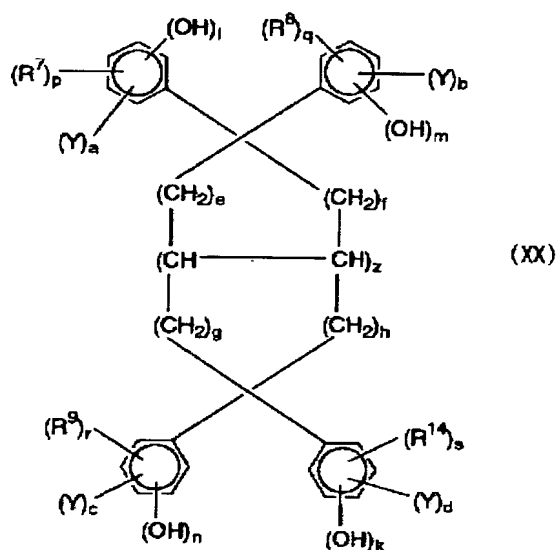
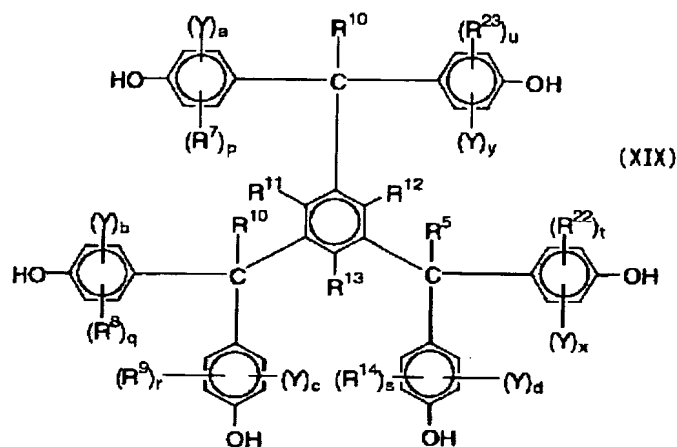
【0072】

【化12】



【0073】

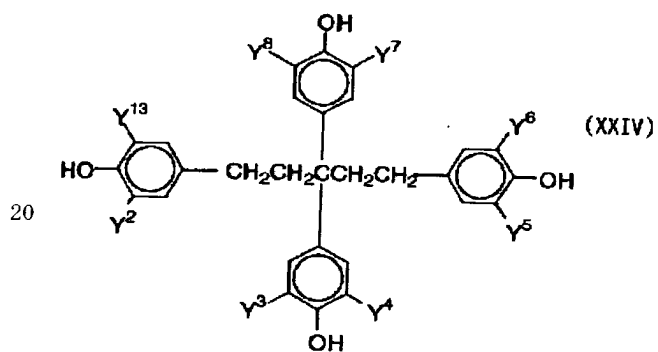
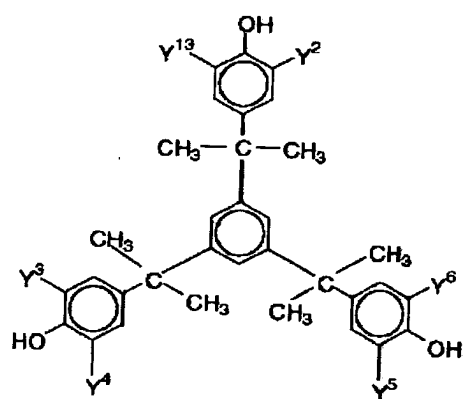
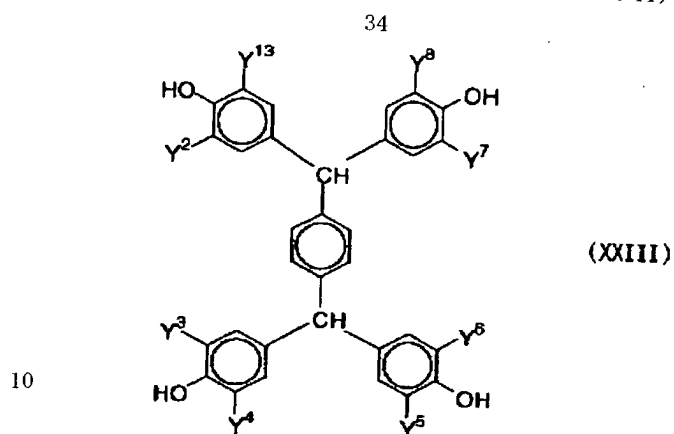
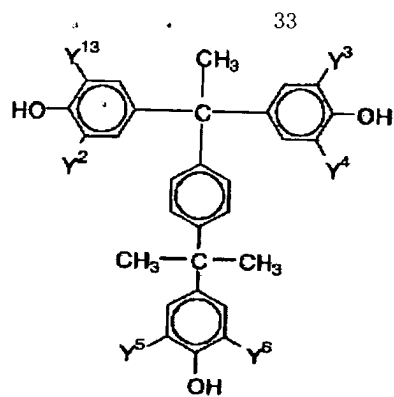
【化13】



【0074】式中、 $R^7 \sim R^9$ 、 R^{14} 、 R^{22} 、 R^{23} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を示し、 R^{10} 、 $R^{18} \sim R^{21}$ は水素原子又はアルキル基を示し、 $R^{11} \sim R^{13}$ は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を示し、 $R^{15} \sim R^{17}$ は、単結合、置換基を有してもよいアルキレン基、アルケニレン基、フェニレン基、ナフチレン基、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基、アミド結合、又はそれら二種以上の組み合わせを示し、 Y は一般式 (XII) で表わされる基を示し、 a 、 b 、 c 、 d 、 x 、 y は、0～3の整数を示すが、 $a + b + c + d + x + y$ は2～16の整数であり、 k 、 l 、 m 、 n は0～3の整数を示すが、すべてが0になることはなく、 e 、 f 、 g 、 h 、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u は0～3の整数を示し、 z は0又は1を示す。前記一般式 (XIII) ～ (XX) で表わされる化合物のより具体的な例としては、例えば下記構造のものが挙げられる。

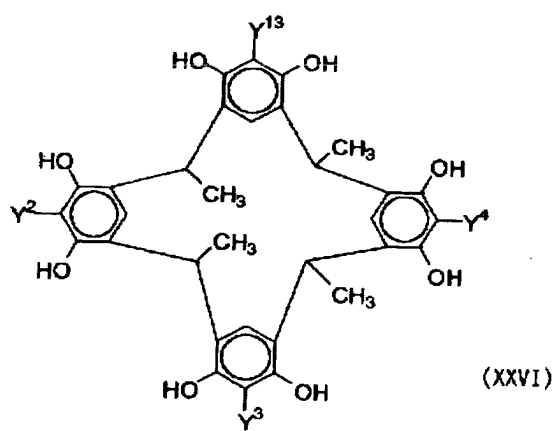
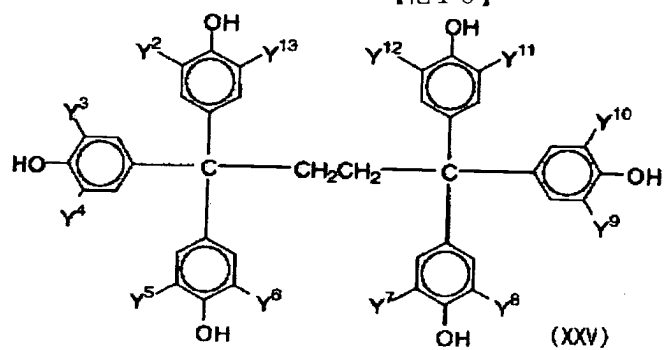
【0075】

【化14】



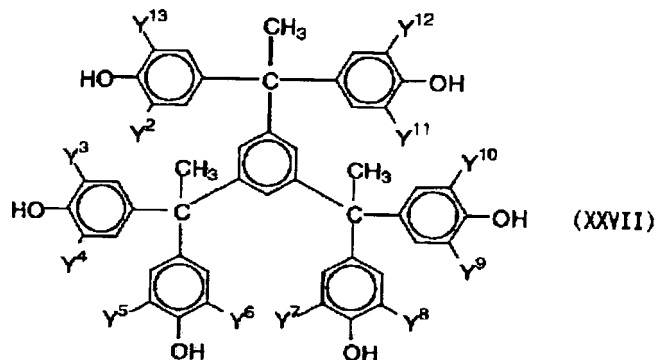
【0076】
【化15】

【0077】
【化16】

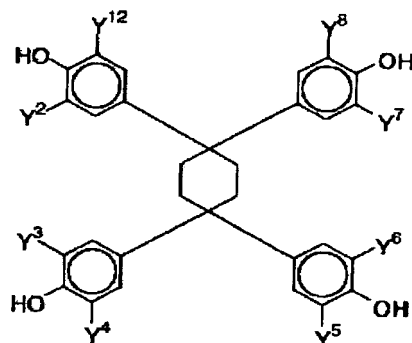


【0078】

50 【化17】



(XXVII)



(XXVIII)

【0079】式中、 $Y^2 \sim Y^{13}$ は、水素原子又は式 (XI I) で表わされる基を示すが、各化合物中、少なくとも2個は式 (XII) で表わされる基を有しており、好ましくは、すべてが式 (XII) で表わされる基である。本発明において好適に用いられる他の熱架橋剤としては、アルデヒドやケトン化合物を挙げることができる。好ましくは、分子内に2個以上のアルデヒド又はケトンを含む化合物である。これらの熱架橋剤は単独で使用してもよく、また2種類以上を組み合わせ使用してもよい。本発明において、熱架橋剤はサーマルネガ型感光層固形分中、5～70重量%、好ましくは10～65重量%の添加量で用いられる。熱架橋剤の添加量が5重量%未満であると画像形成した際の画像部の膜強度が悪化し、また、70重量%を越えると保存時の安定性の点で好ましくない。

【0080】さらに、サーマルネガ型感光層には酸発生剤が添加される。酸発生剤とは、光又は100℃以上の加熱により分解し酸を発生する化合物であり、発生する酸としては、スルホン酸、塩酸等のpKaが2以下の強酸であることが好ましい。本発明において好適に用いられる酸発生剤としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩が挙げられる。具体的には、US4,708,925や特開平7-20629号に記載されている化合物を挙げることができる。特に、スルホン酸イオンを対イオンとするヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩が好ましい。

【0081】ジアゾニウム塩としては、米国特許第38

67147号記載のジアゾニウム化合物、米国特許第2632703号明細書記載のジアゾニウム化合物や特開平1-102456号及び特開平1-102457号の各公報に記載されているジアゾ樹脂も好ましい。また、US5,135,838やUS5,200,544に記載されているベンジルスルホナート類も好ましい。さらに、特開平2-100054号、特開平2-100055号及び特開平9-197671号に記載されている活性スルホン酸エステルやジスルホニル化合物類も好ましい。他にも、特開平7-271029号に記載されている、ハロアルキル置換されたS-トリアジン類も好ましい。これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの化合物は、サーマルネガ型感光層全固形分に対し0.01～50重量%、好ましくは0.1～25重量%、より好ましくは0.5～15重量%の割合で添加される。添加量が0.01重量%未満の場合は、画像が得られない。また添加量が50重量%を越える場合は、印刷時非画像部に汚れを発生する。

【0082】サーマルネガ型感光層には更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えば、ラジカル重合可能なエチレン性二重結合を分子内に2個以上有する多官能モノマーを添加することができる。このような化合物としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロ

ールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトールのトリ、テトラ若しくはヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの多官能モノマーの添加量は、サーマルネガ型画像形成層中30重量%以下である。

【0083】感光層に含まれる他の必須成分として、光を吸収し熱を発生する物質（光熱変換剤）が挙げられる。光熱変換剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有しており、レーザ走査により感光層内で発生した熱の影響で、化学反応等が起こり、記録層の現像液に対する溶解性が大きく増加する。本発明において使用される光熱変換剤は、波長760nmから1200nmの赤外線を有効に吸収する染料又は顔料であり、赤外線吸収剤とも称される。好ましくは、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

【0084】以下に、本発明に好適に使用できる赤外線吸収剤について詳述する。染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノニンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリウム色素、ビリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【0085】好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリウム色素、英国特許434, 875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0086】また、米国特許第5, 156, 938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ビリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4, 327, 169号）記載のトリメチンチアビリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているビリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号に記載のペンタメチンチオビリリウム塩等や特公平5-13

514号、同5-19702号に開示されているビリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0087】また、染料として好ましい別の例として米国特許第4, 756, 993号明細書中に式（I）、

（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0088】これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリウム色素、ビリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

【0089】本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス（C. I.）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊）に記載されている顔料が利用できる。

【0090】顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノ系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0091】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0092】顔料の粒径は0.01 μ m～10 μ mの範囲にあることが好ましく、0.05 μ m～1 μ mの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 μ m～1 μ mの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 μ m未満のときは分散物の画像記録層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μ mを越えると画像記録層の均一性の点で好ましくない。

【0093】顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダ

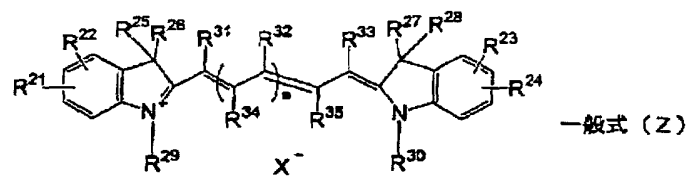
イナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。これらの染料又は顔料の添加量としては、記録層塗布液の全固形分に対して、0.01~30重量%程度であることが好ましい。

【0094】本発明のにおいてポジ型の感光層を形成する場合には、特定の官能基を有するバインダーポリマーとの相互作用によりポジ作用(未露光部は現像抑制され、露光部では解除され、現像促進する。)を生じさせる必要があるため、その点でオニウム塩型構造のものが特に好ましく、具体的には、特にシアニン色素、ピリリウム塩が好ましい。シアニン色素は、光を吸収して熱を*

*発生する性質を有し、しかも700~1200nmの波長領域に吸収域を持つと共に、さらにアルカリ可溶性高分子化合物と良好に相溶しうる塩基性染料である。この化合物は、その分子内にアンモニウム基、イミニウム基等のアルカリ可溶性高分子化合物と相互作用する基を有するため、前記アルカリ水可溶性高分子と相互作用して、そのアルカリ可溶性を抑制することができる。このような化合物として、例えば、下記一般式(Z)で表される化合物を挙げることができる。

【0095】

【化18】



【0096】前記一般式(Z)中、R²¹~R²⁴は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基を表し、R²¹とR²²、R²³とR²⁴はそれぞれ結合して環構造を形成していてもよい。R²¹~R²⁴としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリール基、シクロヘキシル基等が挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。ここで、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0097】式中、R²⁵~R³⁰は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基を表し、前記R²⁵~R³⁰としては、例えば、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリール基、シクロヘキシル基等が挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。ここで、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0098】式中、R³¹~R³³は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1~8のアルキル基を表し、前記R³²は、前記R³¹又はR³³と結合して環構造を形成していてもよく、m>2の場合は、複数のR³²同士が結合して環構造を形成していてもよい。前記R³¹~R³³としては、例えば、塩素原子、シクロヘキシル基、R³²同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。ここで、置換

基としては、例えば、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、mは、1~8の整数を表し、中でも、1~3が好ましい。

【0099】式中、R³⁴~R³⁵は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1~8のアルキル基を表し、前記R³⁴は、R³⁵と結合して環構造を形成していてもよく、m>2の場合は、複数のR³⁴同士が結合して環構造を形成していてもよい。前記R³⁴~R³⁵としては、例えば、塩素原子、シクロヘキシル基、R³⁴同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。ここで、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、mは、1~8の整数を表し、中でも、1~3が好ましい。

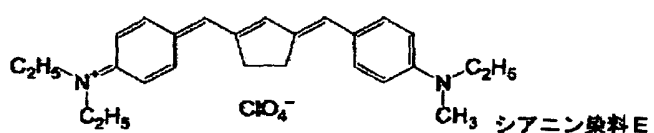
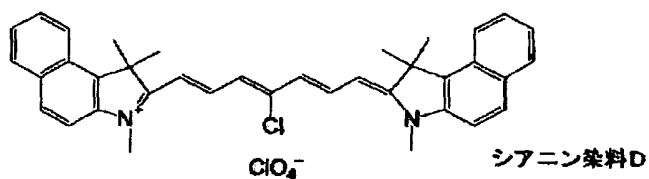
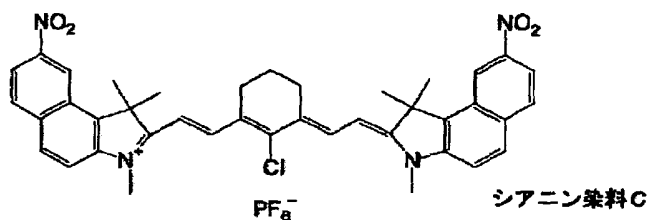
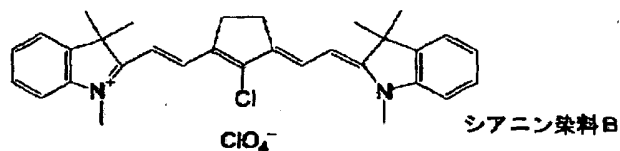
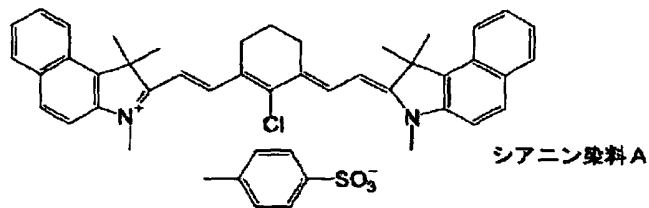
【0100】式中、X⁻は、アニオンを表し、例えば、過塩素酸、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-2-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブromoベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸及びパラトルエンスルホン酸等が挙げられる。中でも、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸等のアルキル芳香族スルホン酸が好ましい。

【0101】前記一般式(Z)で表される化合物は、一般にシアニン染料と呼ばれる化合物であり、具体的には、以下に示す化合物が好適に用いられるが、本発明に*

*においては、これらに限られるものではない。

【0102】

【化19】



【0103】前記染料又は顔料の含有量としては、感光層の全固形分重量に対して0.01~50重量%が好ましく、0.1~10重量%がより好ましく、さらに染料の場合には、0.5~10重量%が最も好ましく、顔料の場合には、3.1~10重量%が最も好ましい。含有量が、0.01重量%未満であると、感度が低くなることがあり、50重量%を超えると、感光層の均一性が低下し、その耐久性が劣化することがある。

【0104】本発明の平版印刷版用原版の感光層には、必要に応じて、さらに種々の添加剤を添加することができる。例えば、感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類、スルホン化合物類等の公知の添加剤を併用することもできる。前記他の環状酸無水物、フェノール類、有機酸類又はスルホン化合物類の添加量としては、感光層の全固形分重量に対し、0.05~20重量%が好ましく、0.1~15重量%がより好ましく、0.1~10重量%が最も好ましい。

【0105】また、現像条件に対する処理性の安定性を広げる目的で、特開昭62-251740号公報、特開平3-208514号公報等に記載の非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報等に記載の両性界面活性剤を添加することができる。前記非イオン界面活性剤又は両性界面活性剤の使用量としては、感光層の全固形分重量に対し、0.05~15重量%が好ましく、0.1重量%前後がより好ましい。

【0106】また、必要に応じて、その塗膜に柔軟性等を付与する目的で、可塑剤や、以下の種々添加剤を添加することができる。例えば、オニウム塩、o-キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の、熱分解性で、未分解状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる化合物を併用することができる。該化合物の添加は、画像部の現像液への溶解阻止能の向上を図る点で好

ましい。

【0107】本発明の平版印刷版用原版は、一般に、上述の各種成分を溶媒に溶解して感光層塗布液とし、これを前記被覆層を有する支持体上に塗布して作製する。前記溶媒としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチレケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルグレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 α -ブチロラクトン、トルエン等が挙げられるが、本発明においては、これらに限定されるものではない。これらの溶媒は、単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

【0108】溶媒中における各種成分の全固形分濃度としては、1~50重量%が好ましい。また、支持体上に塗布、乾燥して設けられる感光層の乾燥塗布量（固形分）としては、一般的に0.5~5.0 g/m²が好ましい。

【0109】支持体上に塗布する方法としては、公知の種々の方法の中から適宜選択できるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、グレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

【0110】本発明の平版印刷版用原版は、赤外線レーザーで記録することができる。前記赤外線レーザーとしては、波長700~1200 nmの赤外線を放射するレーザーが好ましく、同波長範囲の赤外線を放射する固体レーザー又は半導体レーザーがより好ましい。

【0111】赤外線レーザーにより記録された平版印刷版用原版は、アルカリ現像処理液により現像処理されて、印刷に用いる平版印刷版となる。現像処理に用いるアルカリ現像処理液（以下、単に「現像液」ということがある。）は、アルカリ性の水溶液であって、従来公知のアルカリ水溶液の中から適宜選択することができる。前記アルカリ水溶液としては、ケイ酸アルカリ若しくは非還元糖と、塩基とからなる現像液が挙げられ、特にpH12.5~13.5のものが好ましい。前記ケイ酸アルカリとしては、水に溶解したときにアルカリ性を示すものであり、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム等のアルカリ金属ケイ酸塩、ケイ酸アンモニウム等が挙げられる。前記ケイ酸アルカリは、1種単独でも、2種以上を組合わせて用いてもよい。

【0112】前記アルカリ水溶液は、ケイ酸塩の成分である酸化ケイ素SiO₂とアルカリ酸化物M₂O（Mは、アルカリ金属又はアンモニウム基を表す。）との混合比率、及び濃度の調整により、現像性を容易に調節することができる。前記アルカリ水溶液の中でも、前記酸化ケ

イ素SiO₂とアルカリ酸化物M₂Oとの混合比率（SiO₂/M₂O：モル比）が0.5~3.0のものが好ましく、1.0~2.0のものがより好ましい。

【0113】前記非還元糖と塩基とからなる現像液において、非還元糖とは、遊離性のアルデヒド基やケトン基を持たないために、還元性を有しない糖類を意味し、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類される。本発明においては、これらのいずれも好適に用いることができる。

【0114】前記トレハロース型少糖類としては、例えば、サッカロースやトレハロースが挙げられ、前記配糖体としては、例えば、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体等が挙げられる。前記糖アルコールとしては、例えば、D、L-アラビット、リビット、キシリット、D、L-ソルビット、D、L-アンニット、D、L-イジット、D、L-タリット、ズリシット、アロズルシット等が挙げられる。さらには、二糖類の水素添加で得られるマルチトール、オリゴ糖の水素添加で得られる還元体（還元水あめ）等も好適に挙げることができる。

【0115】上記のうち、非還元糖としては、糖アルコール、サッカロースが好ましく、中でも特に、D-ソルビット、サッカロース、還元水あめが、適度なpH領域に緩衝作用がある点でより好ましい。これらの非還元糖は、単独でも、二種以上を組合せてもよく、現像液中に占める割合としては、0.1~30重量%が好ましく、1~20重量%がより好ましい。

【0116】前記ケイ酸アルカリ若しくは非還元糖には、塩基としてアルカリ剤を、従来公知のものの中から適宜選択して組合せることができる。前記アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム等の無機アルカリ剤、クエン酸カリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0117】さらに、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も好適に挙げることができる。これらのアルカリ剤は、単独で用いても、二種以上を組合わせて用いてもよい。

【0118】なかでも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。その理由は、非還元糖に対する添加量を調整することにより、広いpH領域においてpH調整が可能となるためである。また、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等もそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。

【0119】アルカリ現像処理液及び補充液を用いて現像処理された平版印刷版は、水洗水や界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理がなされる。この後処理には、これらの処理液を種々組合わせて行うことができる。

【0120】以上のようにして得られた平版印刷版は希望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニング処理する場合には、該バーニング処理前に、特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。整面液の塗布量は一般に0.03~0.8g/m² (乾燥重量) が適当である。

【0121】整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ(たとえば富士写真フイルム(株)より販売されているバーニングプロセッサ:「BP-1300」)などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180~300℃の範囲で1~20分の範囲が好ましい。

【0122】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行われている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合には、ガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0123】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお、実施例中の「%」は、全て「重量%」を表す。

【実施例1】

【支持体の作製】

1. アルミニウム基板

99.5%以上のアルミニウムと、Fe 0.30%、Si 0.10%、Ti 0.02%、Cu 0.013%を含むJIS A1050合金の溶湯を清浄化処理を施し、鋳造した。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理をおこなった。鋳造法はDC鋳造法で行った。凝固した板厚500mmの鋳塊を表面から10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわな

ように550℃で10時間均質化処理を行った。次いで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で500℃60秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板圧0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さRaを0.2μmに制御した。その後平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。

【0124】2. アルミニウム基板の表面処理

次に平版印刷版支持体とするための表面処理を行った。まずアルミニウム板表面の圧延油を除去するため10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間脱脂処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。次いで支持体と感光層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。0.8%の硝酸と0.5%の硝酸アルミを含有する水溶液を50℃に保ち、アルミニウムコイルを水溶液中に流しながら間接給電セルにより電流密度20A/dm²、デューティー比1:1の交番波形でアノード側電気量240c/dm²を与えることで電解砂目立てを行った。その後10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間エッチング処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。さらに耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させた。電解質として硫酸10%水溶液を50℃で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら間接給電セルにより20A/dm²の直流で電解処理を行うことで2.0g/m²の陽極酸化皮膜を作成した。その後、pH13、25℃のNaOH水溶液に10秒間浸漬し、陽極酸化皮膜のポアを広げて空隙率を向上させることで、断熱性を向上させた。

【0125】3. フッ素化合物およびリン化合物含有被覆層

前記陽極酸化被膜を形成したアルミニウム基板を、100℃、0.1wt%NaF/10wt%NaH₂PO₄水溶液に60秒間浸漬し、無機フッ素化合物とリン化合物を含有する被覆層が形成されたことを、光電子分光光度法によって確認した。さらに、印刷版非画像部の親水性を向上させる為、3号珪酸ソーダ1.0wt%、20℃水溶液に10秒間浸漬した。その結果、蛍光X線分析法によって検量線を作成し、Siの付着量を定量分析した結果、3.0mg/m²となった。

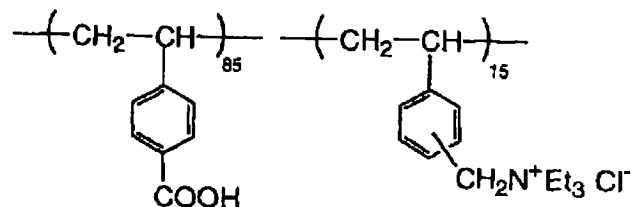
【0126】4. 下塗り層

この上に下記化合物(1)をメタノールに溶解し、ウェット塗布量10cc/m²のワイヤーバーで乾燥塗布量が15mg/m²となるよう塗布した。ついでこれを直ちに連続式通搬乾燥機に入れ、100℃の空気を吹き付けながら10秒間乾燥して下塗り層を形成した。

【0127】

【化20】

下塗り化合物 (1)



分子量2.8万

【0128】〔感光層の形成〕下記に示す感光層塗布液 10*いように調節した。第1セクションは100℃の給気温度で5秒間、第2セクションは110℃の給気温度で20秒間、第3セクションは120℃の給気温度で40秒間乾燥し、平版印刷版用原版を得た。

【0129】

(感光層塗布液1)

・ N- (4-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド/ アクリロニトリル/メタクリル酸メチル (重量平均分子量 (GPC, ポリスチレン標準) 50000、 重合モル比 35/30/35)	2.000 g
・ クレゾールノボラック (m/p = 6/4, 重量平均分子量 4500, 残存モノマー 1.2 wt %)	0.100 g
・ 赤外線吸収色素 (シアニン染料A)	0.155 g
・ 無水テトラヒドロフタル酸	0.190 g
・ エチルバイオレットの対イオンを6-ヒドロキシナフタレン スルホン酸に変えたもの	0.050 g
・ フッ素系界面活性剤 (F-176、大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.035 g
・ 3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンヘキサフルオロ ホスフェート	0.030 g
・ メチルエチルケトン	12.0 g
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	12.0 g
・ γ-ブチロラクトン	24.0 g

【0130】〔露光・現像処理〕平版印刷版用原版をCREO社プレートセッター Trendsetter 3244F (192チャンネルのマルチビーム搭載) で画像露光 (2400 dpi) する前に、各種パラメーター (Sr, Sd, bmslope, bmcure) の調整を行った。次に、ドラム回転数を150rpmに固定して出力を3~6Wまで約10%きざみに段階的に変化させて全面露光し、現像した。露光部の感光層が完全に溶出した出力値をClear (クリア感度に対応) とし、その2倍の出力 (9W) に設定し、以下の露光はこの条件で行った。Quark Express Ver. 3.3で作成した出力画像を出力ソフトAllegra RIPでRIP展開 (リニアカーブ) し、Trendsetter 3244Fで平版印刷版用原版に出力した。

【0131】浸漬型現像槽を有する自動現像機LP-900H (富士写真フイルム (株) 製) の現像槽に、LH

-DP (富士写真フイルム (株) 製) を水で1:7.8希釈したものを22リットル仕込み、30℃に保温した。第2浴には水道水8リットル、第3浴にはFP-2W (富士写真フイルム (株) 製) : 水=1:1としたフィニッシングガム液を8リットル仕込んだ。さらに、自動現像機稼働時は250cc/hr、停止時は80cc/hr (再稼働後一括投入)、印刷版処理時には33cc/m²のLH-DPR (富士写真フイルム (株) 製) を水で1:1希釈したものを補充しながら、平版印刷版用原版の現像処理を行った。

【0132】〔評価〕

①クリア感度評価方法

平版印刷版用原版の版面にレーザーの照射出力を変えて全面露光し、標準現像液 (標準希釈) の新液で現像した。現像後の平版印刷版用原版をマクベス濃度計 (設定; 青色) で濃度の変化を計測し、縦軸をマクベス濃度、横軸をレーザーの出力とした場合の相関図の変化点

(感光層が完全に無くなって支持体の色になる点)をクリア感度と見做し感度評価を行った。

【0133】②残膜評価方法

適切な露光、現像を行った後、未露光部分の感光層が現像液に溶解(ネガの場合)たり、露光部分の感光層が現像液に溶解するなどして(ポジの場合)、支持体の表面が露出する。支持体の表面に感光層成分中の代表的な有機物であるバインダーが残存している(いわゆる残膜)と、汚れる原因となり、好ましくない。バインダーの残存の程度をバインダー中のベンゼン環に着目し半定量的な相対評価を行う方法で残膜評価を行った。具体的には、平版印刷版用原版の版面にレーザーの出力を推奨設定露光値にて全面露光し、標準現像液(標準希釈)の新液で現像した。現像後の平版印刷版用原版を分光光度計にて、バインダーのベンゼン環の吸収極大波長領域である250～300nmにあるピーク強度を計測し、相対評価を行った。

【0134】③放置汚れ性評価方法

放置汚れの観察は以下のように行った。SOR-M印刷機にて2000枚印刷後、印刷を停止し、40分間放置する。その後、再度印刷機に取り付けて、100枚印刷*

した。その時の非画像部のインキの払われ方を観察した。具体的には、非画像部のインキが十分に払われた印刷物になるまでの印刷枚数を観察し、次のように評価した。

○：20枚以下、

△：21～40枚、

×：41枚以上

【0135】③耐刷性評価方法

常法に従って、多数枚印刷を行い、良好な印刷物が刷れる枚数を測定し判定した。以上の結果を下記表2に示す。

【0136】なお、平版印刷版用原版の支持体上の無機フッ素化合物およびリン化合物の付着量をESCA (Electron Spectroscopy Chemical Analysis) 装置を用いて定量した。装置：ESCA PHI-5400MC、X線源：Mg-K α (400W)、パスイエネルギー：71.55eV、光電子取り出し角：45度、分析面積：1.1 ϕ

【0137】

【表1】

測定スペクトル	C 1s	O 1s	F 1s	Na 1s	Al 2p	Si 2p	P 2p
感度係数	0.3	0.733	1.000	1.102	0.256	0.368	0.525

【0138】各元素のスペクトルのピーク面積を測定(n=3)し、上記の各元素毎の感度係数(atomic sensitivity factors)を用いて、各元素の原子濃度(atomic concentration)を算出した。(7元素の合計=100atom%)

得られたフッ素(1S)とリン(2P)とアルミニウム(2P)の原子濃度(それぞれ、A、B、Cとする)をもとにフッ素化リン化率を計算した。結果を下記表2に併記した。フッ素化リン化率は、次の式で表されるものである。

【0139】フッ素化リン化率=(A+B)/C

【0140】〔実施例2～29及び比較例1～5〕実施例2～5は、無機フッ素化合物およびリン化合物を含む被覆層を形成するための処理温度、時間を下記表2の通りに変えて、付着量を変えた以外は実施例1と同様に平版印刷版を作成し、評価を行った。実施例6～10はリン酸2水素Naの代わりに下記表2の通りの種々のリン酸化合物を使用した以外は実施例5と同様に平版印刷版を作成し、評価を行った。実施例11～29はNaFの代わりに下記表2の通りの種々の無機フッ素化合物を使

用した以外は実施例5と同様に平版印刷版を作成し、評価を行った。

【0141】比較例1はリン酸2水素Naを加えていない以外は実施例5と同様に平版印刷版を作成し、評価を行った。比較例2はNaFを加えていないで、処理温度、処理時間を下記表2の通りに変えた以外は、実施例1と同様に平版印刷版を作成し、評価を行った。比較例3は、処理温度、処理時間を下記表2の通りに変えてフッ化リン化率を0.1とした以外は、実施例1と同様に平版印刷版を作成し、評価を行った。比較例4は、処理温度、処理時間を下記表2の通りに変えてフッ化リン化率を2.1とした以外は、実施例1と同様に平版印刷版を作成し、評価を行った。比較例5は無機フッ素化合物およびリン化合物を含む被覆層を形成するための処理を施さなかった以外は実施例1と同様に平版印刷版を作成し、評価を行った。上記実施例1並びに実施例2～29及び比較例1～5の結果を下記表2に示す。

【0142】

【表2】

表2 実施例と比較例のまとめ

	フッ化物	リン化合物	処理温度 [°C]	処理時間 [秒]	フッ化率	クリア感度 [mJ/cm ²]	耐刷 [万枚]	放置 汚れ性	残膜 [50mJ/cm ²]
実施例1	NaF/0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	100	60	2.0	50	1	○	○
実施例2	NaF/0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	80	60	1.5	50	1	○	○
実施例3	NaF/0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	60	1.0	70	1	○	○
実施例4	NaF/0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	40	60	0.4	70	2	○	○
実施例5	NaF/0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例6	NaF/0.1wt%	亜リン酸/10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例7	NaF/0.1wt%	NaHPO ₃ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例8	NaF/0.1wt%	KH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例9	NaF/0.1wt%	(NH ₄) ₂ HPO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例10	NaF/0.1wt%	ホスフィン酸 /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例11	Na-HF /0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例12	K-HF /0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例13	KF/0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例14	LiF/0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例15	CaF ₂ /0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例16	NiF ₂ /0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例17	MgF ₂ /0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例18	SrF ₂ /0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例19	BaF ₂ /0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例20	ZrF ₄ /0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○

【0143】

* * 【表3】

表2の続き

	フッ化物	リン化合物	処理温度 [°C]	処理時間 [秒]	フッ化率	クリア感度 [mJ/cm ²]	耐刷 [万枚]	放置 汚れ性	残膜 [50mJ/cm ²]
実施例21	K ₂ AlF ₆ /0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例22	K ₂ ZrF ₆ /0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例23	K ₂ NiF ₆ /0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例24	K ₂ TiF ₆ /0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例25	NH ₄ F-HF/0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例26	酸性フッ素アモウム /0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例27	Na ₂ ZrF ₆ /0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例28	H ₂ TiF ₆ /0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
実施例29	H ₂ ZrF ₆ /0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	60	10	0.2	80	3	○	○
比較例1	NaF/0.1wt%	—	60	10	0.1	150	0.3	×	×
比較例2	—	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	100	240	2.1	120	0.1	○	○
比較例3	NaF/0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	50	2	0.1	120	0.9	×	×
比較例4	NaF/0.1wt%	NaH ₂ PO ₄ /10wt%	100	120	2.1	45	0.1	○	○
比較例5	—	—	—	0	0	150	3	○	○

【0144】表2の結果より、無機フッ素化合物およびリン化合物を含有する被覆層を有する支持体を用いた本発明の平版印刷版用原版は、いずれも、耐刷性、放置汚れ性に優れ、残膜も無くまた、同じ感光層を有するものでも、無機フッ素化合物およびリン化合物の双方を含有する被覆層を有しない支持体を用いたものに比較し、耐刷性、放置汚れ性が改良されていることがわかる。 ※

※【0145】

【発明の効果】本発明の平版印刷版用原版は、アルミニウムを主体とする金属板表面に無機フッ素化合物およびリン化合物を含む被覆層を有することにより、クリア感度、耐刷性を維持しながら、放置汚れ性能、低露光時の残膜性能を向上させる事が可能可能になった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 F 7/038

G 0 3 F 7/038

7/039

5 0 1

7/039

5 0 1

7/11

5 0 3

7/11

5 0 3

※(28): 0 0 2 - 1 1 6 5 4 9 (P 2 0 0 2 - 1 1 6 5 4 9 A)

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA12 AB03 AC08
AD01 AD03 BG00 CC20 DA18
DA40 FA03 FA17
2H096 AA07 AA08 BA16 BA20 CA03
CA05 CA20 EA04 GA08 LA16
2H114 AA04 AA15 BA01 DA04 DA06
DA13 DA78 EA01 EA03 EA10
GA09 GA34 GA35 GA36